

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-195486

(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/032
H05K 3/28

(21)Application number : 2001-395572

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 27.12.2001

(72)Inventor : TAMURA TAKASHI
HIRATA MOTOYUKI
KANAMARU ZENICHI

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION, CURED PRODUCT OF THE SAME AND PRINTED WIRING BOARD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive composition to form a cured film having flexibility and satisfying both of the performance relating to the formation of a photosensitive coating film such as photosensitivity, developing properties and shelf life and the performance as an insulating protective coating film such as heat resistance, hardness and dimensional stability.

SOLUTION: The photosensitive composition comprises a compound (A) having an ethylenic unsaturated group, an epoxy resin (B), a photopolymerization initiator (C) and an interlayer compound (D) having at least one kind of a heat polymerization catalyst which is selected from the group consisting of amines, quaternary ammonium salts, acid anhydrides, polyamides, nitrogen-containing heterocyclic compounds and organic metal compounds and which is inserted into an inorganic layered compound. Since the composition contains the heat polymerization catalyst as the interlayer compound (D), the composition has excellent shelf life. Since the inorganic layered compound is dispersed in a nano order, the cured film shows excellent heat resistance and dimensional stability even when a large amount of the epoxy resin (B) is not used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-195486
(P2003-195486A)
(43)公開日 平成15年7月9日(2003.7.9)

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	FI	テロト* (参考)
G03F 7/004	501	G03F 7/004 501	2H025
7/027		7/027	5E314
7/032	501	7/032 501	
H05K 3/28		H05K 3/28 D	
		F	
審査請求 未請求 請求項の数20 OL (全 15 頁)			

(21)出願番号	特願2001-395572(P2001-395572)	(71)出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22)出願日	平成13年12月27日(2001. 12. 27)	(72)発明者	田村 堅志 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和 電工株式会社総合研究所川崎研究室内
		(72)発明者	平田 元之 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和 電工株式会社総合研究所川崎研究室内
		(74)代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外6名)
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 感光性組成物およびその硬化物ならびにそれを用いたプリント配線基板

(57)【要約】
【課題】 光感度や現像性、シェルフライフなどの感光性被膜の形成に関する性能と、耐熱性、硬度、寸法安定性などの絶縁保護被膜としての性能を同時に満足でき、かつ、可撓性を有する硬化膜を形成できる感光性組成物を提供する。
【解決手段】 エチレン性不飽和基を有する化合物(A)と、エポキシ樹脂(B)と、光重合開始剤(C)と、無機層状化合物にアミン、四級アンモニウム塩、酸無水物、ポリアミド、窒素含有複素環化合物、有機金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の熱重合触媒が挿入された層間化合物(D)とを含有する感光性組成物である。熱重合触媒を層間化合物(D)として含有するので、シェルフライフに優れる。また、無機層状化合物がナノ分散するため、大量のエポキシ樹脂(B)を使用しなくても、耐熱性、寸法安定性に優れる硬化膜を形成できる。

FP 84-
0205-0000-XX
04.10.12
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン性不飽和基を有する化合物

(A) と、エポキシ樹脂 (B) と、光重合開始剤 (C) と、無機層状化合物にアミン、四級アンモニウム塩、酸無水物、ポリアミド、窒素含有複素環化合物、有機金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の熱重合触媒が挿入された層間化合物 (D) とを含有することを特徴とする感光性組成物。

【請求項2】 層間化合物 (D) の含有量が1～20質量%であることを特徴とする請求項1に記載の感光性組成物。

【請求項3】 無機層状化合物が、カチオン交換性層状化合物、アニオン交換性層状化合物、これらに由来する層状化合物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴する請求項1または2に記載の感光性組成物。

【請求項4】 カチオン交換性層状化合物が、層状ケイ酸塩であることを特徴とする請求項3に記載の感光性組成物。

【請求項5】 アニオン交換性層状化合物が、ハイドロタルサイト類であることを特徴とする請求項3に記載の感光性組成物。

【請求項6】 エチレン性不飽和基を有する化合物

(A) は、カルボキシル基を有するエポキシ (メタ) アクリレート化合物 (A1) またはカルボキシル基を有するウレタン (メタ) アクリレート化合物 (A2) の少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の感光性組成物。

【請求項7】 カルボキシル基を有するエポキシ (メタ) アクリレート化合物 (A1) の固形分酸価が10mg KOH/g以上160mg KOH/g以下であるか、カルボキシル基を有するウレタン (メタ) アクリレート化合物 (A2) の固形分酸価が5mg KOH/g以上150mg KOH/g以下であることを特徴とする請求項6に記載の感光性組成物。

【請求項8】 エチレン性不飽和基を有する化合物

(A) としては、ヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレート化合物 (A3)、グリシジル (メタ) アクリレート化合物 (A4)、ウレタンアクリレート (A5) からなる群から選ばれた少なくとも1種をさらに含むことを特徴とする請求項6または7に記載の感光性組成物。

【請求項9】 エポキシ樹脂 (B) からなる分散相を含む不均一系であり、このエポキシ樹脂 (B) は、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ジグリシジルフタレート樹脂、ヘテロサイクリックエポキシ樹脂、ピキシレノール型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂、テトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の感光性組成物。

【請求項10】 光重合開始剤 (C) が、エチレン性不飽和基を有する化合物 (A) 100質量部に対して0.

1～20質量部配合されていることを特徴とする請求項1ないし9のいずれかに記載の感光性組成物。

【請求項11】 さらに有機溶剤が含まれていることを特徴とする請求項1ないし10のいずれかに記載の感光性組成物。

【請求項12】 粘度が500～500,000mPa・sであることを特徴とする請求項1ないし11のいずれかに記載の感光性組成物。

【請求項13】 請求項1ないし12のいずれかに記載の感光性組成物が硬化したことを特徴とする硬化物。

【請求項14】 請求項1ないし12のいずれかに記載の感光性組成物を、基板上に10～100μmの厚みで塗布した後、60℃～100℃の温度範囲で5分～30分間乾燥し、露光および現像後、熱硬化させることを特徴とする感光性組成物の硬化方法。

【請求項15】 請求項1ないし12のいずれかに記載の感光性組成物から形成された感光層を支持体上に有することを特徴とする感光性ドライフィルム。

【請求項16】 請求項1ないし12のいずれかに記載の感光性組成物を支持体上に塗布し乾燥する感光層形成工程を有することを特徴とする感光性ドライフィルムの製造方法。

【請求項17】 請求項1ないし12のいずれかに記載の感光性組成物からなることを特徴とする絶縁保護被膜。

【請求項18】 請求項17に記載の絶縁保護被膜を有することを特徴とするプリント配線基板。

【請求項19】 フレキシブルプリント配線基板であることを特徴とする請求項18に記載のプリント配線基板。

【請求項20】 請求項15に記載の感光性ドライフィルムの感光層と基板とを貼合する貼合工程と、感光層を露光する露光工程と、露光工程後の現像工程と、感光層を熱硬化させる熱硬化工程とを有することを特徴とするプリント配線基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プリント配線基板用の絶縁保護被膜などに使用される感光性組成物およびその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】 配線基板の絶縁保護被膜として、ポリイミドやポリエステルからなる保護フィルムが広く用いられている。この保護フィルムを配線基板上に設ける場合には、まず、保護フィルムの片面に接着剤を塗布する。ついで、この保護フィルムを配線基板上に設けた場合に端子接続にあたる部分のみをパンチング等の方法で穴を開け、保護フィルムを手作業で配線基板の上に位置合わせしながら重ね、熱板プレス等を使用して高温、高圧下で接着する。

【0003】ポリイミド、ポリエステルなどは、ある程度の可撓性を有するため配線保護に適している。しかし、配線基板上の配線端子をリードするために、予めフィルムを打ち抜き、穴を開けておく必要がある。そのため、近年、このような機械加工を必要としない感光性組成物からなる絶縁保護被膜が開発されている。

【0004】このような組成物としては、例えば、特開昭57-55914号公報に、ウレタンジ(メタ)アクリレートと、特定のガラス転移温度を有する線状高分子化合物と、増感剤とを含有するドライフィルム用の感光性樹脂組成物が開示されている。しかし、この組成物からなるドライフィルムを高密度プリント配線板に用いた場合、半田耐熱性や基板との密着性が不十分であった。

【0005】一方、エポキシ樹脂を含有する感光性組成物が検討されている。例えば、特開昭49-10733号公報には、末端エチレン基を2個含有する不飽和化合物と、重合開始剤と、少なくとも2個のエポキシ基を含む化合物と、少なくとも2個のカルボキシル基を含有する化合物からなる感光性組成物が開示されている。また、特開昭61-272号公報には、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と、ジソシアネート類と1分子中に1個の水酸基を含有するポリ(メタ)アクリレート類との反応物とを反応させて得られる活性エネルギー線硬化性樹脂を含み、さらに、光重合開始剤、有機溶剤、エポキシ樹脂を含む組成物が開示されている。

【0006】しかしながら、特開昭49-10733号公報に開示の感光性組成物は、(メタ)アクリル基含有アクリル系線状高分子化合物を基本にしているため、耐熱性や耐溶剤性が低い。このような欠点を解決するために、エポキシ樹脂の比率を高めると、光硬化性(光感度)が低下し、露光部分の現像液に対する耐性が低下しやすくなる。その結果、長時間の現像ができなくなり、未露光部分の現像残りが生じやすい場合がある。また、特開平61-272号公報に開示の組成物についても、エポキシ樹脂の比率を高めると同様の問題が生じる。

【0007】また、特開昭61-243869号公報には、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と、飽和または不飽和多塩基酸無水物との反応によって得られる感光性樹脂と、さらに光重合開始剤と希釈剤とエポキシ樹脂を含む組成物が開示されている。この組成物の現像にはアルカリ水溶液を使用するので、アルカリ水溶液に対する溶解性のないエポキシ樹脂の比率を高めると、やはり光感度が低下し、上述と同様の問題が生じる。このように、半田耐熱性や基板との密着性、硬度などの特性に優れ、かつ、光感度にも優れた組成物は従来見出されていなかった。

【0008】一方、感光性組成物をプリント配線基板用の絶縁保護被膜に使用する場合には、耐熱性、基板との密着性、硬度、光感度などの特性の他に、セルフライ

フが優れていることも求められる。さらに、硬化時の収縮が小さく、例えば、フレキシブルプリント配線基板

(以下、「FPC基板」という。)のような薄い配線基板に使用した場合にも、絶縁保護被膜作製時の硬化収縮によって、FPC基板が反り曲がってしまう現象(以下、「そり変形」という。)が起こらないことや可撓性に優れることも望まれる。このような組成物として特公平7-17737号公報に、エチレン性不飽和結合を有する感光性プレポリマーと、光重合開始剤と、希釈剤であるビニル系モノマーおよび有機溶剤と、固形難溶性エポキシ樹脂とを主成分とする組成物が開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公平7-17737号公報に開示の組成物は、可撓性、耐熱性、セルフライフには優れるものの硬化時の収縮率が大きく、そり変形が大きいという問題があった。また、従来、感光性組成物を光硬化成分と熱硬化成分とからなる2液タイプにしたり、ドライフィルムにした後に低温で保存(4℃以下)したりして、セルフライフをできるだけ長くする対策がとられてきたが、それでも満足できるレベルではなかった。すなわち、光感度や現像性、セルフライフに優れ、さらに耐熱性、硬度性、低そり性などの性能をも満足し、FPC基板のような薄い配線基板に使用した場合でもそり変形が生じないような材料は見出されていなかった。

【0010】本発明は、かかる状況に鑑みてなされたものであり、光感度や現像性、セルフライフなどの感光性被膜の形成に関する性能と、耐熱性、硬度、寸法安定性などの絶縁保護被膜としての性能を同時に満足でき、かつ、低そり性を有する硬化膜を形成できる感光性組成物を提供することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の感光性組成物は、エチレン性不飽和基を有する化合物(A)と、エポキシ樹脂(B)と、光重合開始剤(C)と、無機層状化合物にアミン、四級アンモニウム塩、酸無水物、ポリアミド、窒素含有複素環化合物、有機金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の熱重合触媒が挿入された層間化合物(D)とを含有することを特徴とする。また、本発明の感光性組成物の硬化方法は、上記感光性組成物を、基板上に10~100μmの厚みで塗布した後、60℃~100℃の温度範囲で5分~30分間乾燥し、露光および現像後、熱硬化させることを特徴とする。本発明の感光性ドライフィルムは、上記感光性組成物から形成された感光層を支持体上に有することを特徴とする。本発明の感光性ドライフィルムの製造方法は、上記感光性組成物を支持体上に塗布し乾燥する感光層形成工程を有することを特徴とする。本発明の絶縁保護被膜は、上記感光性組成物からなることを特徴とする。本発明のプリント配線基板は、上記絶縁保護被膜を有する

ことを特徴とする。本発明のプリント配線基板の製造方法は、上記感光性ドライフィルムの感光層と基板とを貼合する貼合工程と、感光層を露光する露光工程と、露光工程後の現像工程と、感光層を熱硬化させる熱硬化工程とを有することを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の感光性組成物は、光硬化性成分として、エチレン性不飽和基を有する化合物(A)を含有する。エチレン性不飽和基を有する化合物(A)としては、特に制限はないが、カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物(A1)またはカルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物(A2)の少なくとも1種を含有することが好ましい。カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物(A1)は、感光性組成物からなる硬化膜の硬度、耐熱性などを向上させる作用を有し、カルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物(A2)は、硬化膜の可撓性を向上させる作用を有する。

【0013】本発明の感光性組成物においては、カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物(A1)とカルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物(A2)を任意の比率で調整することによって、硬化膜の硬度、耐熱性や可撓性、低そり性などを任意に制御できる。例えば、より可撓性に優れた硬化膜を形成する場合には、カルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物(A2)を使用し、カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物(A1)は使用しなくてもよい。また、硬化膜の可撓性と硬度、耐熱性をともに良好にするためには、カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物(A1)とカルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物(A2)との比率を9:1~1:9(質量比)とすることが好ましい。

【0014】エチレン性不飽和基を有する化合物(A)には、これらの化合物(A1)および/または(A2)に、さらには、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート化合物(A3)、グリシジル(メタ)アクリレート化合物(A4)、ウレタンアクリレート(A5)からなる群から選ばれた少なくとも1種を併用することが好ましい。これらを併用すると、感光性組成物の粘度や、感光性組成物の光感度や現像性などの物性をより調整しやすくなる。これらは、エチレン性不飽和基を有する化合物(A)中、60質量%以下の範囲で含まれることが好ましい。より好ましくは40質量%以下の範囲である。

【0015】カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物(A1)は、例えば、エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸と酸無水物とを反応させることによって得ることができる。ここで使用されるエポキシ

化合物としては、特に限定されるものではないが、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、または脂肪族エポキシ化合物などのエポキシ化合物が挙げられる。酸無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等の二塩基性酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の芳香族多価カルボン酸無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、エンドビスクロ-[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物等が挙げられる。

【0016】また、カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物(A1)の固形分酸価は、10mg KOH/g以上160mg KOH/g以下であることが好ましく、好ましくは45~160mg KOH/gで、さらに好ましくは50~140mg KOH/gである。ここで固形分酸価とは、カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物(A1)の正味の酸価である。このような固形分酸価のエポキシ(メタ)アクリレート化合物(A1)を使用すると、感光性組成物のアルカリ溶解性と硬化膜の耐アルカリ性のバランスを向上させることができる。固形分酸価が10mg KOH/g未満では、アルカリ溶解性が悪くなり、現像性が低下する。逆に大きすぎると、感光性組成物の構成成分によっては、硬化膜の耐アルカリ性、電気特性等のレジストとしての特性が下がる場合がある。

【0017】カルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物(A2)の一例として、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート(a)由来の単位と、ポリオール(b)由来の単位と、ポリイソシアナート(c)由来の単位とを構成単位として含む化合物が挙げられる。この化合物において、両末端はヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート(a)由来の単位からなり、両末端の間はウレタン結合により連結されたポリオール(b)由来の単位とポリイソシアナート(c)由来の単位とから構成される。そして、このウレタン結合により連結された繰返し単位のいくつかには、カルボキシル基が存在した構造となっている。

【0018】すなわち、カルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物(A2)は、 $-(ORbO-CONHRcNHCO)_n-$ 〔式中、ORbOはポリオール(b)の脱水素残基、Rcはポリイソシアナート

(c) の脱イソシアナート残基を表す。) で表される。カルボキシル基を有するウレタン (メタ) アクリレート化合物 (A 2) は、少なくとも、ヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレート (a) と、ポリオール (b) と、ポリイソシアナート (c) を反応させることにより製造できるが、ここで、ポリオール (b) またはポリイソシアナート (c) の少なくともどちらか一方には、カルボキシル基を有する化合物を使用することが必要である。好ましくは、カルボキシル基を有するポリオール

(b) を使用する。このようにポリオール (b) および／またはポリイソシアナート (c) として、カルボキシル基を有する化合物を使用することにより、Rb または Rc 中にカルボキシル基が存在するウレタン (メタ) アクリレート化合物 (A 2) を製造できる。上記式中、n としては1~200程度が好ましく、2~30がより好ましい。nがこのような範囲であると、感光性組成物からなる硬化膜の可撓性がより優れる。また、ポリオール (b) およびポリイソシアナート (c) の少なくとも一方が2種類以上用いられている場合には、繰返し単位は複数の種類を表すが、その複数の単位の規則性は完全ランダム、ブロック、局在等、目的に応じて適宜選ぶことができる。

【0019】ここで用いられるヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレート (a) としては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、前記各 (メタ) アクリレートのカプロラクトンまたは酸化アルキレン付加物、グリセリンモノ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、グリシジルメタクリレート-アクリル酸付加物、トリメチロールプロパンモノ (メタ) アクリレート、トリメチロールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパン-酸化アルキレン付加物-ジ (メタ) アクリレート等が挙げられる。これらのヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレート (a) は1種または2種以上を組み合わせることができる。また、これらのうちでは、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートが好ましく、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートを使用すると、カルボキシル基を有するウレタン (メタ) アクリレート化合物 (A 2) の合成が容易である。

【0020】ポリオール (b) は、ポリイソシアナート (c) と共に、カルボキシル基を有するウレタン (メタ) アクリレート化合物 (A) の繰返し単位を構成する化合物である。ポリオール (b) としては、ポリマー

ポリオール (b 1) および／またはジヒドロキシル化合物 (b 2) を使用できる。

【0021】ここで用いられるポリマーポリオール (b 1) としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル系ジオール、多価アルコールと多塩基酸のエステルから得られるポリエステル系ポリオール、ヘキサメチレンカーボネート、ペンタメチレンカーボネート等のポリカーボネート系ジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリブチロラクトンジオール等のポリラクトン系ジオールが挙げられる。また、カルボキシル基を有するポリマーポリオール (b 1) を使用する場合は、例えば、上記ポリマーポリオール (b 1) を合成する時に、

(無水) トリメリット酸などの3価以上の多塩基酸を共存させ、カルボキシル基が残存するようにして得られた化合物などを使用することができる。ポリマーポリオール (b 1) は、これらの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。また、これらのポリマーポリオール (b 1) としては、数平均分子量が200~2000であるものを使用すると、感光性組成物からなる硬化膜の可撓性がより優れるため好ましい。

【0022】ジヒドロキシル化合物 (b 2) としては、2つのアルコール性ヒドロキシル基を有する分岐または直鎖状の化合物を使用できるが、特にカルボキシル基を有するジヒドロキシ脂肪族カルボン酸を使用することが好ましい。このようなジヒドロキシル化合物 (b 2) としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸が挙げられる。カルボキシル基を有するジヒドロキシ脂肪族カルボン酸を使用することによって、ウレタン (メタ) アクリレート化合物 (A 2) 中に容易にカルボキシル基を存在させることができる。ジヒドロキシル化合物 (b 2) は、1種または2種以上を組み合わせる用いることができ、ポリマーポリオール (b 1) とともに使用してもよい。また、カルボキシル基を有するポリマーポリオール (b 1) を併用する場合や、後述するポリイソシアナート (c) としてカルボキシル基を有するものを使用する場合には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ハイドロキノンなどのカルボキシル基を持たないジヒドロキシル化合物 (b 2) を使用してもよい。

【0023】本発明で用いられるポリイソシアナート (c) としては、具体的に2, 4-トルエンジイソシアナート、2, 6-トルエンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ジフェニルメチレンジイソシアナート、(o, m, またはp)-キシレンジイソシアナート、メチレンビス

(シクロヘキシルイソシアナート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、シクロヘキサン-1, 3-ジメチレンジイソシアナート、シクロヘキサン-1, 4-ジメチレンジイソシアナートおよび1, 5-ナフタレンジイソシアナート等のジイソシアナートが挙げられる。これらのポリイソシアナートは1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0024】本発明で用いられるカルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物(A2)は、数平均分子量が1000~40000であり、固形分酸価が5~150mgKOH/gであるものが好ましい。ここで、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の値である。カルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物(A2)の数平均分子量が1000未満では、感光性組成物からなる硬化膜の伸度と強度を損なうことがあり、40000を超えると硬くなるが可撓性を低下させるおそれがある。また、固形分酸価が5mgKOH/g未満では感光性組成物のアルカリ溶解性が悪くなる場合があり、150mgKOH/gを超えると硬化膜の耐アルカリ性・電気特性等を悪くする場合がある。なお、ここで固形分酸価とは、カルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物(A2)の正味の酸価である。

【0025】カルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物(A2)は、(1)ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート(a)と、ポリオール(b)と、ポリイソシアナート(c)を一括混合して反応させる方法、(2)ポリオール(b)とポリイソシアナート(c)を反応させて、1分子あたり1個以上のイソシアナート基を含有するウレタンイソシアナートプレポリマーを製造した後、このウレタンイソシアナートプレポリマーとヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート(a)を反応させる方法、(3)ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート(a)とポリイソシアナート(c)を反応させて、1分子あたり1個以上のイソシアナート基を含有するウレタンイソシアナートプレポリマーを製造した後、このプレポリマーとポリオール(b)とを反応させる方法などで製造できる。

【0026】カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物(A1)またはカルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物(A2)の少なくとも1種と併用するヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート化合物(A3)としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ω-ヒドロキシヘキサノイルオキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートが挙げられる。また、グリシジル(メタ)アクリレート化合物(A4)やウレタンアク

リレート(A5)を併用してもよい。

【0027】エチレン性不飽和基を有する化合物(A)としては、その他に、低分子量の(メタ)アクリレートなどを使用できる。低分子量の(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート等の脂環式(メタ)アクリレート；ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェニルカルビトール(メタ)アクリレート、ノニルフェニル(メタ)アクリレート、ノニルフェニルカルビトール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシ(メタ)アクリレート等の芳香族(メタ)アクリレート；2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-tert-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基を有する(メタ)アクリレート；メタクリロキシエチルフォスフェート、ビス・メタクリロキシエチルフォスフェート、メタクリロオキシエチルフェニルアシッドホスフェート(フェニールP)等のリン原子を有するメタクリレート；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレンジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ビス・グリシジル(メタ)アクリレート等のジアクリレート；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等のポリアクリレート；ビスフェノールSのエチレンオキシド4モル変性ジアクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド4モル変性ジアクリレート、脂肪酸変性ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレン

オキシド3モル変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド6モル変性トリアクリレート等の変性ポリオールポリアクリレート；ビス（アクリロイルオキシエチル）モノヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、 ϵ -カプロラクトン変性トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート等のイソシアヌル酸骨格を有するポリアクリレート； α 、 ω -ジアクリロイル（ビスエチレングリコール）-フタレート、 α 、 ω -テトラアクリロイル（ビストリメチロールプロパン）-テトラヒドロフタレート等のポリエステルアクリレート；アリル（メタ）アクリレート；ポリカプロラクトン（メタ）アクリレート；（メタ）アクリロイルオキシエチルフタレート；（メタ）アクリロイルオキシエチルサクシネート；フェノキシエチルアクリレート等が挙げられる。また、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルミアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニル化合物、エポキシアクリレート等も使用できる。

【0028】本発明の感光性組成物に使用されるエポキシ樹脂（B）は、熱硬化成分として感光性組成物に含有されるものであり、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、N-グリシジル型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂、キレート型エポキシ樹脂、グリオキサール型エポキシ樹脂、アミノ基含有エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノリック型エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、 ϵ -カプロラクトン変性エポキシ樹脂などの一分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物が挙げられる。また、難燃性付与のために、塩素、臭素等のハロゲンや燐等の原子が熱や水によって分解されにくい結合状態でその構造中に導入されたものを使用してもよい。さらに、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ジグリシジルフタレート樹脂、ヘテロサイクリックエポキシ樹脂、ビキシレノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂およびテトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂等を使用してもよい。これらのエポキシ樹脂は、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0029】また、本発明の感光性組成物は、エポキシ樹脂（B）からなる分散相を含む不均一系となってもよい。具体的には、硬化前の感光性組成物中に、固型状または半固型状のエポキシ樹脂（B）が認められる状態などであり、エポキシ樹脂（B）が感光性組成物中に、不均一に混合している状態である。例えば、硬化前の感光性組成物の全体が均一に透明ではなく、少なくとも一部が不透明であることなども含まれる。このよう

に、硬化前の感光性組成物が、エポキシ樹脂（B）からなる分散相を含む不均一系であると、感光性組成物のシエルライフが長くなる場合がある。

【0030】本発明の感光性組成物においては、熱硬化成分であるエポキシ樹脂（B）の配合量は、エチレン性不飽和基を有する化合物（A）100質量部に対して10～150質量部が好ましく、より好ましくは20～50質量部である。エポキシ樹脂（B）の配合量が10質量部未満では、感光性組成物からなる硬化膜の半田耐熱性が不十分となる場合がある。一方、150質量部を超えると、硬化膜の収縮量が多くなり、硬化膜をFPC基板の絶縁保護被膜に用いると、そり変形が増大する傾向がある。

【0031】本発明に用いられる光重合開始剤（C）としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-（4-イソプロピルフェニル）2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-〔4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル〕-2-ヒドロキシジ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2,2-ジエトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノプロパン-1-オン、4-*t*-ブチルジクロロアセトフェノン、4-*t*-ブチルトリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタノン-1,1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-（*o*-エトキシアルボニル）オキシム等のアセトフェノン類、チオキサンテン、2-クロルチオキサンテン、2-メチルチオキサンテン、2,4-ジメチルチオキサンテン等のチオキサンテン類、エチルアントラキノン、ブチルアントラキノン等のアルキルアントラキノン類、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド類等を挙げることができる。これらは単独、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。

【0032】また、光重合開始剤（C）としては、2,2,2-トリクロロ-〔1-4'-（1,1-ジメチルエチル）フェニル〕エタノン、2,2-ジクロロ-1-4'-（フェノキシフェニル）エタノン、 α , α , α -トリプロモメチルフェニルスルホン、2,4,6-ト

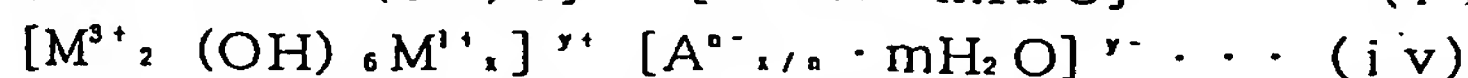
リス(トリクロロメチル)トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-(4'-メトキシスチリル)-6-トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-(ピプロニル)-6-トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-(4'-メトキシナフチル)-6-トリアジン、2 [2' (5' -メチルフリル) エチリデン-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2 (2'-フリル) エチリデン]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジンなどの光酸発生剤も使用できる。さらに、必要に応じて、光増感剤を併用することができる。

【0033】これらの光重合開始剤(C)のうち、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、アシルホスフィンオキサイド類が好ましく、具体的なものとしては、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プタノン-1, 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドが挙げられる。これらの光重合開始剤(C)の配合量は、光硬化成分であるエチレン性不飽和基を有する化合物(A) 100質量部に対して、0.1~20質量部が好ましく、0.2~10質量部がより好ましい。光重合開始剤

(C)の配合量が0.1質量部未満であると、感光性組成物の硬化が不十分となる場合がある。

【0034】本発明の感光性組成物は、さらに、無機層状化合物に熱重合触媒が挿入された層間化合物(D)を含有する。ここで層間化合物(D)は、無機層状化合物、すなわち、カチオン交換性層状化合物である層状ケイ酸塩などの層状粘土鉱物や、アニオン交換性層状化合物であるハイドロタルサイト類や、これらに由来する化合物などの層間に、熱重合触媒が挿入されたものであって、詳しくは後述するが、例えば、これらの無機層状化合物が有するアニオンやカチオンの全部または一部を熱重合触媒で置換することによって得られるものである。カチオン交換性層状化合物である層状ケイ酸塩などの層状粘土鉱物や、アニオン交換性層状化合物であるハイドロタルサイト類や、これらに由来する化合物を使用すると、これらの層間に比較的容易に熱重合触媒を挿入でき好ましい。その他に層間化合物(D)としては、チタン酸塩、酸化ニオブ、グラファイトなどの層間に熱重合触媒が挿入されたものも使用可能である。

【0035】層状ケイ酸塩としては、モンモリロナイト、サポナイト、バイデライト、ヘクトライト、ソントロナイト、スティブンサイトなどのスメクタイト系粘土鉱物；トリオクタヘドラルパーミキュライト、ジオクタヘドラルパーミキュライトなどのパーミキュライト類；マスコバイト、フロゴバイト、バイオタイト、レピドライト、バラゴナイト、テニオライト、四ケイ素マイカな

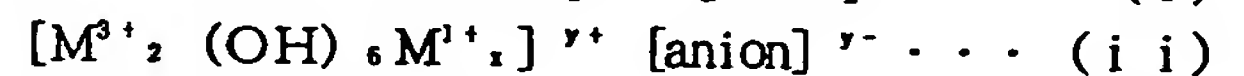
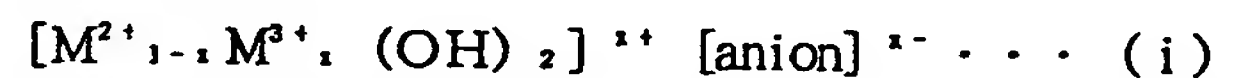


ここで、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 < y < 2$ 、mは1以上

どのマイカ類などである。

【0036】また、本発明においては、「ハイドロタルサイト類」は、ハイドロタルサイトと、これと同じ結晶構造を有するハイドロタルサイト類との総称であって、これらを含むものである。すなわち、ハイドロタルサイトは、元々、天然鉱物である $Mg_3Al_2(OH)_6CO_3 \cdot 4 \sim 5H_2O$ に与えられた名称であるが、その後、これと同じ結晶構造をもち、下記式(i)および(ii)で示される鉱物が多数発見され、合成もされた。現在では通常、これらのうち、 M^{2+} がMgであって、 M^{3+} がAlである化合物がハイドロタルサイトと呼ばれ、それ以外の下記式(i)や(ii)で示される化合物が、ハイドロタルサイト類と呼ばれている。

【0037】

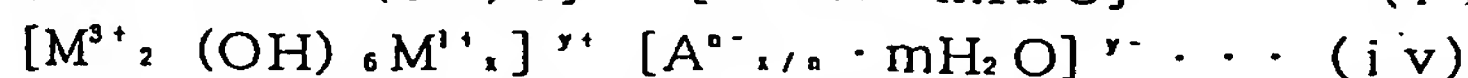


ここで、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 < y < 2$ 、 M^{1+} はLi、Na、K、Rb、Csなどに代表される1価の金属の少なくとも1種、 M^{2+} は、Mg、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Znなどに代表される2価の金属の少なくとも1種、 M^{3+} は、Al、Fe、Cr、Inなどに代表される3価の金属の少なくとも1種、 $[anion]^{--}$ や $[anion]^{--}$ は、結晶層間に存在する水和アニオンまたは有機アニオンである。

【0038】これらハイドロタルサイト類は、その構造単位が、プラスに電荷した基本層と、そのプラスを電位的に中和するアニオンと結晶水を持つ中間層とからなる。これらハイドロタルサイト類は、互いに、構造破壊温度に違いがある他は、ほとんど似た性質を示すことが知られている。なお、これらの化合物については、「スメクタイト研究会会報"スメクタイト"」(第6巻第1号、12-26、1996、5月)に詳しく説明されている。なお、ハイドロタルサイト類の具体例としては、スティヒタイト、パイロオーライト、リーベサイト、タコヴァイト、オネサイト、アイオワイトなどが挙げられる。

【0039】結晶層間に水和アニオンを有するハイドロタルサイト類の場合、上記式(i)および(ii)中、 $[anion]^{--}$ および $[anion]^{--}$ は、 $[A^{n-}]^{--} \cdots mH_2O$ および $[A^{n-}]^{--} \cdots mH_2O$ で表される水和アニオンとなる。よって、結晶層間に水和アニオンを有するハイドロタルサイト類化合物の一般式は、以下の式(iii)および(iv)で表されるものとなる。ここで、 A^{n-} は、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $Fe(CN)_6^{4-}$ 、酒石酸イオンで表されるn価のイオン交換性アニオンの少なくとも1種である。

【0040】



の整数、nは1から4の整数である。 M^{1+} 、 M^{2+} 、 M^{3+}

は、(i) 式および (i i) 式と同じ意味である。

【0041】結晶層間に有機アニオンを有するハイドロタルサイト類の場合、有機アニオンとしては特に制限はないが、アミノ酸、含硫黄化合物、含窒素複素環化合物およびそれらの塩化合物が好適である。具体的には、ロイシン、シスチン、フェニルアラニン、チロシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、リジン、6-アミノヘキシルカルボン酸、12-アミノラウリルカルボン酸、N, N-ジメチル-6-アミノヘキシルカルボン酸、N-n-ドデシル-N, N-ジメチル10-アミノデシルカルボン酸、ジメチル-N-12-アミノラウリルカルボン酸などのアミノ酸誘導体、2-クロロベンズチアゾール、チオアセティック酸、メチルジチオカルバミン酸、ジメチルジチオアルバミン酸などの含硫黄化合物及びその塩化合物、2-メルカプトチアゾリン、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4チアジアゾール、1-カルボキシメチル-5-メルカプト1H-テトラゾール、2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジンなどの含窒素複素環化合物およびその塩化合物が挙げられる。

【0042】なお、これら結晶層間に有機アニオンを有するハイドロタルサイト類は、天然には存在せず、所定の有機アニオンを含む有機溶剤でハイドロタルサイト類を処理することによる得られる。こうして結晶層間に有機アニオンを有するハイドロタルサイト類をあらかじめ合成し、その後これの層間に熱重合触媒を挿入することによって、層間化合物(D)が得られる。ここで、結晶層間に上記有機アニオンあらかじめ存在させてから熱重合触媒を挿入すると、有機アニオンの存在によりハイドロタルサイト類と熱重合触媒との親和性が高くなり、容易に結晶層間に熱重合触媒を挿入することができ好ましい。

【0043】無機層状化合物に挿入される熱重合触媒とは、エポキシ樹脂(B)を熱硬化させる作用を示すものであり、アミン、四級アンモニウム塩、環状脂肪族酸無水物、脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物等の酸無水物、ポリアミド、イミダゾール類、トリアジン化合物等の窒素含有複素環化合物、有機金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種が使用される。

【0044】アミンとしては、脂肪族および芳香族の第一、第二、第三アミンが挙げられる。脂肪族アミンの例としてはポリメチレンジアミン、ポリエーテルジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、トリエチレントトラミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メンセンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、1, 3, 6-トリスアミノメチルヘキサン、トリブチルアミン、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7-エン等が挙げられる。芳香族アミンの例としてはメタフェニレンジアミン、ジアミノジフ

エニルメタン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジルジメチルジアミン等が挙げられる。

【0045】四級アンモニウム塩としては、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラヘキシルアンモニウムイオン、ジヘキシルジメチルアンモニウムイオン、ジオクチルジメチルアンモニウムイオン、ヘキサトリメチルアンモニウムイオン、オクタトリメチルアンモニウムイオン、ドデシルトリメチルアンモニウムイオン、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオン、ステアリルトリメチルアンモニウムイオン、ドコセニルトリメチルアンモニウムイオン、セチルトリメチルアンモニウムイオン、セチルトリエチルアンモニウムイオン、ヘキサデシルアンモニウムイオン、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムイオン、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムイオン、ジオレイルジメチルアンモニウムイオン、N-メチルジエタノールラウリルアンモニウムイオン、ジプロパノールモノメチルラウリルアンモニウムイオン、ジメチルモノエタノールラウリルアンモニウムイオン、ポリオキシエチレンドデシルモノメチルアンモニウムイオンなどを備えた四級アンモニウム塩、アルキルアミノプロピルアミン四級化合物が例示できる。

【0046】酸無水物としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)等の芳香族酸無水物、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ポリアジピン酸無水物、クロレンド酸無水物、テトラブロム無水フタル酸等が挙げられる。ポリアミドとしては、ダイマー酸にジエチレントリアミンやトリエチレントトラアミン等のポリアミンを縮合反応させて得られる第一および第二アミノ基を有するポリアミノアミドが挙げられる。

【0047】イミダゾール類としては、具体的には、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、N-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウム・トリメリテート、2-メチルイミダゾリウム・イソシアンレート等が挙げられる。

【0048】トリアジン化合物は、窒素原子3個を含む6員環を有する化合物であって、例えばメラミン化合物、シアヌル酸化合物およびシアヌル酸メラミン化合物等が挙げられる。具体的には、メラミン化合物としてメラミン、N-エチレンメラミン、N, N', N'-トリフェニルメラミン等が挙げられる。シアヌル酸化合物としては、シアヌル酸、イソシアヌル酸、トリメチルシアヌレート、トリスメチルイソシアヌレート、トリエチルシアヌレート、トリスエチルイソシアヌレート、トリ(n-プロピル)シアヌレート、トリス(n-プロピ

ル) イソシアヌレート、ジエチルシアヌレート、N, N'-ジエチルイソシアヌレート、メチルシアヌレート、メチルイソシアヌレート等が挙げられる。シアヌル酸メラミン化合物は、メラミン化合物とシアヌル酸化合物との等モル反応物が挙げられる。

【0049】有機金属化合物としては、有機酸金属塩、1, 3-ジケトン金属錯塩、金属アルコキシド等が挙げられる。具体的には、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、2-エチルヘキサノ酸亜鉛等の有機酸金属塩、ニッケルアセチルアセトナート、亜鉛アセチルアセトナート等の1, 3-ジケトン金属錯塩、チタネートラプトキシド、ジルコニウムテトラプトキシド、アルミニウムブトキシド等の金属アルコキシドが挙げられる。

【0050】本発明においては、上記に例示した無機層状化合物と熱重合触媒とを適宜混合、攪拌し、必要に応じて熱処理することによって、無機層状化合物の層間に熱重合触媒を挿入したものを層間化合物(D)として使用できるが、特に、無機層状化合物としてスメクタイト系粘土鉱物、バーミキュライト類、マイカ類などの層状ケイ酸塩やハイドロタルサイト類を使用して、その層間に存在する金属イオンと熱重合触媒由来のイオンとをイオン交換して得られた層間化合物(D)が好ましい。この場合に使用する熱重合触媒としては、容易にカチオンを生じて層状ケイ酸塩の層間の金属イオンと交換できることから、特に、アミン、四級アンモニウム塩、イミダゾール類、トリアジン化合物が好ましい。

【0051】イオン交換には、まず、層状ケイ酸塩またはハイドロタルサイトを水またはアルコールに分散させ、ついで、この懸濁液に熱重合触媒を加え、攪拌し、層状ケイ酸塩またはハイドロタルサイトの層間のイオンを熱重合触媒由来のカチオンまたはアニオンで置換する。そして、洗浄、濾過を繰り返して、フリーの熱重合触媒を除去し、乾燥することによって、層間に熱重合触媒が挿入された層間化合物(D)を製造できる。また、使用する層状ケイ酸塩やハイドロタルサイトと熱重合触媒との親和性が低い場合には、例えばハイドロタルサイト類の説明において述べたように、層状ケイ酸塩と親和性が高い他の有機カチオンまたは有機アニオンなどのイオンでイオン層間のイオンを置換して、熱重合触媒と親和性の高い層間化合物を一旦調製し、その後、この層間化合物にさらに熱重合触媒を挿入して、層間に所望の熱重合触媒を存在させてもよい。

【0052】層間化合物(D)中における熱重合触媒の含有量は、好ましくは5~50質量%であり、より好ましくは10~30質量%である。5質量%未満では十分に硬化しないことにより耐熱性が悪化する場合があり、50質量%を超えると、層間における貯蔵容量を超えるため、優れたシェルフライフ性を発揮できなくなる場合がある。

【0053】このような層間化合物(D)は、無機層状化合物の層間に熱重合触媒を保持した状態で、本発明の感光性組成物中に分散している。よって、この感光性組成物においては、エポキシ樹脂(B)と熱重合触媒との自由な接触が抑制され、熱重合触媒の作用によるエポキシ樹脂(B)の硬化が抑えられる。したがって、このような層間化合物(D)の形態で熱重合触媒を感光性組成物中に配合し、分散させることによって、感光性組成物のシェルフライフを向上させることができ、感光性組成物の保管時、輸送時などにおける硬化の進行を抑えることができる。また、この感光性組成物を硬化させるために加熱すると、層間化合物(D)の層間の熱重合触媒近傍において熱硬化反応が開始する。そして、熱硬化反応の進行に伴って層間化合物(D)の底面間隔が2.5~3.0nm程度まで大きくなり、各層が剥離しはじめる。その結果、感光性組成物中において各層がナノメートルレベルで微細分散した状態、いわゆるナノ分散した状態となる。このようにナノ分散した層状化合物は、感光性組成物からなる硬化物の耐熱性を向上させるとともに、寸法安定性も向上させる。よって、この感光性組成物を使用して、硬化膜を形成すると、硬化時の収縮量が低下し、これをFPC基板の絶縁保護被膜に用いた場合にも、そり変形が抑制される。このように熱重合触媒を層間に有する層間組成物(D)を含有する感光性組成物は、シェルフライフに優れるとともに、硬化膜の耐熱性、寸法安定性も同時に優れ、絶縁保護被膜としての使用に適したものとなる。

【0054】層間化合物(D)は、有機溶剤等、塗工後に揮発する成分を除いた感光性組成物中1~20質量%含まれることが好ましく、より好ましくは2~10質量%である。1質量%未満では熱硬化性特性が不十分となり、絶縁保護膜の耐熱性が不十分になる場合があり、20質量%を超えると無機層状化合物量が増加するために、可撓性が悪化する場合がある。

【0055】本発明の感光性組成物は、上記の各成分を通常の方法で混合することによって製造できる。混合の方法には特に制限はなく、一部の成分を混合してから残りの成分を混合してもよく、または、すべての成分を一括で混合してもよい。また、感光性組成物には、粘度調節などのために必要に応じて有機溶剤を添加して使用してもよい。このようにして粘度を調節することによって、ローラーコート、スピンコート、スクリーンコート、カーテンコートなどで対象物上に塗布したり、プリントしたりしやすくなる。有機溶剤としては、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；アセト酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶媒；セロソルブ系、カルビトール系およびそれらのエステル、エーテル誘導体の溶媒；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-

ージメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド；フェノール、クレゾール等のフェノール系溶媒；ニトロ化合物系溶媒；トルエン、キシレン、ヘキサメチルベンゼン、クメン芳香族系溶媒；テトラリン、デカリン、ジペンテン等の炭化水素からなる芳香族系および脂環族系等の溶媒等が挙げられる。1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0056】有機溶媒の使用量は、感光性組成物の粘度が500～500,000mPa・s〔B型粘度計(Brookfield Viscometer)にて25℃で測定。〕になるよう調節するのが好ましい。更に好ましくは1,000～500,000mPa・sである。このような粘度であると対象物への塗布や印刷により適し、使用しやすくなる。また、このような粘度とするために好ましい有機溶媒の使用量は、有機溶媒以外の固形分に対して1.5質量倍以下である。1.5質量倍を超えると固形分濃度が低くなり、この感光性組成物を基板などに印刷する場合、一回の印刷で十分な膜厚が得られず、多数回の印刷が必要になる場合がある。

【0057】本発明の感光性組成物には、流動性の調整のため、さらに流動調整剤を添加することができる。流動性調整剤は、例えば、感光性組成物をローラーコート、スピンコート、スクリーンコート、カーテンコートなどで対象物に塗布する場合などに、感光性組成物の流動性を適宜調節でき好ましい。流動調整剤としては、例えば、無機および有機充填剤、ワックス、界面活性剤等が挙げられる。無機充填剤の具体例としては、タルク、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、シリカ、アルミナ、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、珪酸塩化合物等が挙げられる。有機充填剤の具体例としては、シリコン樹脂、シリコンゴム、弗素樹脂等が挙げられる。ワックスの具体例としては、ポリアミドワックス、酸化ポリエチレンワックス等が挙げられる。界面活性剤の具体例としては、シリコンオイル、高級脂肪酸エステル、アミド等が挙げられる。これらの流動性調整剤は、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。また、これらのうちでは、無機充填剤を使用すると、感光性組成物の流動性だけではなく、密着性、硬度などの特性も改良できるため好ましい。

【0058】また、感光性組成物には必要に応じて、着色剤、熱重合禁止剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、密着性付与剤等の添加剤を添加することができる。着色剤としては、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックが挙げられる。熱重合禁止剤としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジン等が挙げられる。増粘剤としては、

ヘクトライト、モンモリロナイト、サポナイト、ハイデライト、スティブンサイト、四ケイ素マイカ、テニオライトなどの層状ケイ酸塩及びそれらを有機カチオン処理した層間化合物、シリカ及び有機化シリカなどが挙げられる。消泡剤は、印刷、塗工時および硬化時に生じる泡を消すために用いられ、具体的には、アクリル系、シリコン系等の界面活性剤が挙げられる。レベリング剤は、印刷、塗工時に生じる皮膜表面の凹凸を失くすために用いられ、具体的には、アクリル系、シリコン系等の界面活性剤が挙げられる。密着性付与剤としては、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等が挙げられる。また、他の添加剤として、例えば保存安定性のために紫外線防止剤、可塑剤などを、本発明の主旨を損ねない範囲で添加することができる。

【0059】本発明の感光性組成物を、基板上などに適当な厚みで塗布し、熱処理して乾燥し、その後、露光、現像、熱硬化して硬化させることにより、硬化物とすることができる。本発明の感光性組成物は、様々な用途に使用できるが、耐熱性、硬度、寸法安定性、可撓性を有し、そり変形の起こりにくい硬化膜を形成できるため、プリント配線基板の絶縁保護被膜としての使用に適している。特にFPC基板の絶縁保護被膜に用いるのに適している。絶縁保護被膜を形成する場合には、感光性組成物を回路が形成された基板上に10μm～100μmの厚みで塗布した後、60℃～100℃の温度範囲で、5～30分間程度で熱処理して乾燥し、その後、所望の露光パターンが施されたネガマスクを介して露光し、未露光部分を現像液で除去して現像し、100℃～180℃の温度範囲で、20～60分間程度熱硬化して硬化させる方法が挙げられる。なお、本発明の感光性組成物を、例えば、多層プリント配線基板の層間の絶縁樹脂層として使用してもよい。

【0060】露光に用いられる活性光は、公知の活性光源、例えば、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、キセノンアーク等から発生する活性光が用いられる。感光層に含まれる光重合開始剤(C)の感受性は、通常、紫外線領域において最大であるので、その場合は活性光源は紫外線を有効に放射するものが好ましい。もちろん、光重合開始剤(C)が可視光線に感受するもの、例えば、9,10-フェナンスレンキノン等である場合には、活性光としては可視光が用いられ、その光源としては前記活性光源以外に写真用フラッド電球、太陽ランプなども用いられる。また、現像液は、使用するエチレン性不飽和基を有する化合物(A)の種類に応じて選択でき、例えば、カルボキシル基を有する化合物を使用する場合には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液を使用することができる。

【0061】また、本発明の感光性組成物は、感光性ド

ライフィルの感光層に使用することもできる。感光性ドライフィルムは、重合体フィルムなどからなる支持体上に、感光性組成物からなる感光層を有するものである。支持体に使用される重合体フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、脂肪族ポリエステル等のポリエステル樹脂、ポリプロピレン、低密度ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂からなるフィルム等を例示でき、これらのうち、ポリエステルおよび低密度ポリエチレンからなるフィルムが好ましい。また、これらの重合体フィルムは、後に感光層から除去する必要があるため、感光層から容易に除去可能であることが好ましい。これらの重合体フィルムの厚さは、通常5~100 μm 、好ましくは10~30 μm である。

【0062】感光性ドライフィルムは、感光性組成物を支持体上に塗布し乾燥する感光層形成工程により製造できる。また、形成された感光層上に、カバーフィルムを設けることにより、支持体、感光層、カバーフィルムが順次積層され、感光層の両面にフィルムを有する感光性ドライフィルムを製造することもできる。カバーフィルムは感光性ドライフィルムの使用時には剥がされるが、使用時までの間に感光層上にカバーフィルムが設けられることにより、感光層を保護でき、セルフライフに優れた感光性ドライフィルムとなる。カバーフィルムとしては、上述した支持体に使用される重合体フィルムと同様のものを使用でき、カバーフィルムと支持体とは、同じ材料であっても異なる材料であってもよく、また、厚みも同じであっても異なってもよい。

【0063】感光性ドライフィルムを使用して、プリント配線基板に絶縁保護被膜を形成するためには、まず、感光性ドライフィルムの感光層と基板とを貼合する貼合工程を行う。ここで、カバーフィルムが設けられている感光性ドライフィルムを使用する場合には、カバーフィルムを剥がして感光層を露出させてから基板に接触させる。そして、感光層と基板とを加圧ローラなどで40~120℃程度で熱圧着して、基板上に感光層を積層する。その後、感光層から支持体を剥離する。そして、感光層を所望の露光パターンが施されたネガマスクを介して露光する露光工程と、現像液で未露光部分を除去し現像する現像工程と、感光層を熱硬化させる熱硬化工程を行うことによって、基板の表面に絶縁保護被膜が設けられたプリント配線基板を製造できる。また、このような感光性ドライフィルムを使用して、多層プリント配線基板の層間に絶縁樹脂層を形成してもよい。なお、露光に用いられる活性光および現像液には、上述したものを同様に使用できる。

【0064】このような感光性組成物は、光感度や現像性、セルフライフなどの感光性被膜の形成に関する性能と、耐熱性、硬度、寸法安定性などの絶縁保護被膜としての性能を同時に満足でき、かつ、可撓性を有する硬化膜を形成できる。特に、無機層状化合物にアミン、四

級アンモニウム塩、酸無水物、ポリアミド、窒素含有複素環化合物、有機金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の熱重合触媒が挿入された層間化合物

(D)を含有するので、特にセルフライフに優れる。また、無機層状化合物がナノ分散するため、大量のエポキシ樹脂(B)を使用しなくても、耐熱性、寸法安定性に優れた硬化膜を形成できる。このような感光性組成物は、FPC基板のような薄い配線基板の絶縁保護被膜としての使用に最適である。

10 【0065】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。エチレン性不飽和基を有する化合物(A)として、製造例1において下記<EA>(カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物)を、製造例2~3において下記<PUA-1~2>(カルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物)を、製造例4および5において、層間化合物1および2を合成した。

【製造例1】<EA>

20 エポキシ当量が178で、かつ一分子中に平均して3.6個のフェノール核残基と、さらにエポキシ基とを併せ持ったフェノールノボラック型エポキシ樹脂の1当量と、アクリル酸の0.95当量とを反応させて得られる反応物に、無水ヘキサヒドロフタル酸の0.78当量をジエチレングリコールジアクリレートを溶媒として常法により反応せしめた。このものはジエチレングリコールジアクリレートを35質量部含んだ粘稠な液体で、固形分酸価が72.8mg KOH/gであった。粘度(25℃)は10000mPa·sであった。

30 【0066】【製造例2】<PUA-1>

ポリカプロラクタムジオール(ダイセル化学工業(株)製、PLACCEL208、分子量830)249g(=0.3mol)、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物としてジメチルロールプロピオン酸40.2g(=0.3mol)、ポリイソシアネートとしてイソホロンジイソシアネート155.4g(=0.7mol)を計量し、50℃に加熱した。さらにジラウリン酸ジ-n-ジブチルスズを150mg投入し、80℃に加熱した。さらに、p-メトキシフェノール及びジ-t-ブチルヒドロキシトルエンを各々90mgずつ投入後、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートとして2-ヒドロキシエチルアクリレート24.4g(=0.21mol)を加えた。80℃で攪拌を続け、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収スペクトル(2280 cm^{-1})が消失したことを確認して反応を終了し、ウレタンアクリレートを得た。合成時の溶媒としては、カルビトールアセテートを使用した。このようにして、固形分酸価が36mg KOH/gであって、固形分濃度60質量%の粘稠な液体のウレタンアクリレート

50 (PUA-1)を得た。このものの数平均分子量は10

000、粘度(25℃)は19000mPa・sであった。

【0067】[製造例3] <PUA-2>

ポリマーポリオールとしてポリテトラメチレングリコール(保土谷化学工業社製PTG-850SN、分子量850)85.0g(=0.1mol)、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物としてジメチロールプロピオン酸93.8g(=0.7mol)、ポリイソシアネート化合物としてイソホロンジイソシアネート199.8g(=0.9mol)、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートとして2-ヒドロキシエチルアクリレート24.4g(=0.21mol)を使用した以外は、製造例2と同様の方法で、ウレタンアクリレート<PUA-2>を得た。得られたウレタンアクリレート<PUA-2>の質量平均分子量は8000、固形分濃度は50質量%、固形分酸価は90mgKOH/g、粘度(25℃)は11,000mPa・sであった。

【0068】[製造例4] <層間化合物1>

蒸留水4L中に、合成サポナイト(クニミネ工業(株)「スメクトンSA」、イオン交換容量CEC;70meq/100g)200gを添加して混合し、十分に膨張させた。この分散液を60℃に加熱して、そこに60℃のメラミン塩酸塩水溶液を、合成サポナイトのCECに対して1.0当量添加した。その後、十分に攪拌し、イオン交換反応を行った。この懸濁液を濾過して、洗浄、濾過を繰り返し、乾燥、粉碎して層間化合物2の微粉末を得た。この層間化合物1、Cu-K α 線を用い、40kV、30mAで粉末X線回折測定を行った結果、得られた層間化合物1の底面間隔は1.3nmであり、熱重量(TG)測定により求めた層間のメラミン量は12質量%であった。

【0069】[製造例5] <層間化合物2>

蒸留水4L中において、合成四ケイ素マイカ(コープケミカル(株)製「ソマシフME-100」、イオン交換容量CEC;107meq/100g)200gを予め分散させ、そこにドデシル(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムクロライド(ライオンアクゾ(株)製「エソガードC/12」)をCECに対して1.5当量添加して、十分に攪拌し、イオン交換反応を行った。この

懸濁液を濾過して、洗浄、濾過を繰り返し、乾燥、粉碎して層間化合物を得た。ここで得られた層間化合物を、Cu-K α 線を用い、40kV、30mAで粉末X線回折測定を行った結果、底面間隔は1.9nmであり、TG測定により求めた層間のドデシル(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムクロライド量は21質量%であった。ついで、この層間化合物を酢酸エチル中に懸濁させた20質量%懸濁液と、ベンジルジメチルアミン(BDMA)を酢酸エチル中に懸濁させた20質量%溶液とを、質量比3:2で混合し、溶媒を除去した後粉碎し、層間化合物2の微粉末を得た。この層間化合物2を、Cu-K α 線を用い、40kV、30mAで粉末X線回折測定を行った結果、得られた層間化合物2の底面間隔は2.3nmであり、TG測定によるドデシル(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムクロライドおよびBDMAの全量は層間化合物2中、29質量%であった。

【0070】[実施例1~4、比較例1~2]表1に示す配合割合で各成分を配合して、感光性組成物を調製した。エチレン性不飽和基を有する化合物(A)としては、上記製造例1~3で製造した<EA>および<PUA-1~2>と、ウレタンアクリレート、EB1290K(ダイセル化学工業株式会社製)とを使用した。エポキシ樹脂(B)としては、ノボラック型エポキシ樹脂EPPN502H(日本化薬(株)製)と、ビフェニル型エポキシ樹脂YL6121H(シャパンエポキシレジン(株)製)を使用した。光重合開始剤(C)としては、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドTPO(BASF社製)、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンEAB-F(保土谷化学工業株式会社製)、アミノアセトフェノン系イルガキュア369(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製)を使用した。層間化合物(D)としては、上記製造例4および5で製造した<層間化合物1~2>を使用した。銅ヤケ防止剤としてはメラミンを使用した。

【0071】

【表1】

	(A)				(B)		(C)			(D)		銅ヤ 防止剤
	EA (g)	PIA -1 (g)	PIA -2 (g)	EB 1290K (g)	YL 6121H (g)	EPPN 502H (g)	TPO (g)	369 (g)	EAB -F (g)	層間 化合物 1 (g)	層間 化合物 2 (g)	メタシ (g)
実施例 1	25	-	-	8	6	3	1	1.5	0.5	4	-	0.1
実施例 2	25	-	-	8	6	3	1	1.5	0.5	-	4	0.1
実施例 3	-	15	10	5	7	4	1	1.5	0.5	4	-	0.1
実施例 4	-	15	10	5	7	4	1	1.5	0.5	-	4	0.1
比較例 1	25	-	-	8	6	3	1	1.5	0.5	-	-	0.5
比較例 2	-	15	10	5	7	4	1	1.5	0.5	-	-	0.5

表1内の数値は、固形分質量 (g) を示す。

【0072】【試験例1】(積層物試験片の作製)

上記実施例1～4、比較例1、2で調製した各感光性組成物を、評価用基板上に乾燥後の膜厚がおおよそ30 μ mになるように、150メッシュポリエステル版でスクリーン印刷により塗布した。塗布した感光性組成物を70℃、30分で乾燥させ、積層物試験片を作製した。感光層の最終膜厚は30 \pm 2 μ mであった。評価用基板としては、下記の(1)および(2)を使用した。

(1) 銅箔 (厚さ35 μ m) を片面に積層したポリイミドフィルム (厚さ50 μ m) からなるプリント基板 [ユピセル (登録商標) N] を1%硫酸水溶液で洗浄し、水洗後、空気流で乾燥したもの。

(2) 25 μ mポリイミドフィルム [カプトン (登録商標) 100H、東レ・デュポン株式会社製]

【0073】【積層物試験片の露光、現像、熱硬化】上記で得られた各積層物試験片に露光パターンを有するネガを重ねた後、メタルハライドランプを有する露光機 [オーク (株) 製] HMW-680GWを用いて500mJ/cm²で露光した。次に、30℃で1質量%炭酸ナトリウム水溶液を60秒間スプレーすることにより、未露光部分を除去し現像後、150℃、30分の加熱処理を行い、銅張り積層板 (評価用基板 (1)) を使用) とポリイミド積層板 (評価用基板 (2)) を使用) を得た。これらについて以下のようにして物性評価した。結果を表2に示す。なお、下記の各評価において、「そり変形」については、ポリイミド積層板について評価した。その他の各評価は銅張り積層板について評価した。

【0074】【評価項目】

・鉛筆硬度

JIS K-5400の試験法に従って、鉛筆硬度試験機を用いて荷重1kgを加えた際の、硬化膜にキズがつかない最も高い硬度で表示した。鉛筆は、三菱ハイユニ

(三菱鉛筆株式会社製) を使用した。・半田耐熱性

JIS C-6481の試験法に従って、銅張り積層板を260℃の半田浴に10秒間フロートさせることを1サイクルとして、1サイクル後および3サイクル後の銅張り積層板の硬化膜の「フクレ」と密着性とを総合的に判定評価した。表2中の略号は以下を示す。

◎：全く変化が認められないもの

○：僅かに変化しているもの

△：硬化膜の10%未満が剥がれたもの

×：硬化膜が全面的に剥がれたもの

・そり変形

ポリイミド積層板 (30mm \times 30mm) を試験片とし、平面上で試験片の一つの頂点を押さえ、その頂点と対角の位置にある頂点と平面間の距離を測定し、その最大値を、そり変形量として測定した。

【0075】【試験例2】(積層物試験片の作製)

上記実施例1～4、比較例1、2で調製した各感光性組成物を、23 μ m厚ポリエチレンテレフタレート製フィルム上にドクターブレードを使用して塗工し、80℃、20分で乾燥して感光層を形成した後、その上に30 μ m厚の低密度ポリエチレンフィルムを貼合して、カバーフィルムを有する感光性ドライフィルムを作製した。乾燥後の感光層の膜厚は30 \pm 1 μ mであった。これらについては以下に示す方法で感光層のシェルフライフを評価した。結果を表2に示す。

【評価項目】

シェルフライフ

製造直後の感光性ドライフィルムと、23℃の暗所で7日間保管した後の感光性ドライフィルムの光感度および現像性を以下のようにして評価し、比較した。

・光感度

ネガとして、21段ステップタブレット (日立化成 (株) 製) を感光層上にのせ、露光し、現像して残った

光硬化膜の段数を測定することにより、感光性組成物の光感度を評価した。光感度は、ステップタブレットの段数が高いほど、光感度が高いことを示す。

・現像性

光感度評価時において、現像時に1質量%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として用いて温度30℃、スプレー圧2kg/cm²の条件で1分間現像させた後の塗膜の状

態を目視判定した。表2中の略号は以下を示す。

○：現像できたもの

△：現像残りが若干あり

×：現像残りがある

【0076】

【表2】

	試験例1				試験例2			
	鉛筆 硬度	半田耐熱		そり 変形 (mm)	セルフライフ(23℃)		現像性	
		1サイクル	3サイクル		光感度	初期		
実施例1	4H	○	○	3.8	8	5	○	○
実施例2	3H	○	○	3.5	8	4	○	○
実施例3	3H	○	○	1.5	9	6	○	○
実施例4	3H	○	○	2.0	9	6	○	○
比較例1	2H	○	△	5.6	8	1	○	△
比較例2	2H	○	△	5.4	9	2	○	△

【0077】

【発明の効果】以上説明したように本発明の感光性組成物は、エチレン性不飽和基を有する化合物(A)と、エポキシ樹脂(B)と、光重合開始剤(C)と、無機層状化合物にアミン、四級アンモニウム塩、酸無水物、ポリアミド、窒素含有複素環化合物、有機金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の熱重合触媒が挿入された層間化合物(D)とを含有するので、光感度や現像

性、セルフライフなどの感光性被膜の形成に関する性能と、耐熱性、硬度、寸法安定性などの絶縁保護被膜としての性能を同時に満足でき、かつ、可撓性を有する硬化膜を形成できる。したがって、本発明の感光性組成物は、FPC基板のような薄い配線基板の絶縁保護被膜としての使用した場合にもそり変形を起こさず、このような薄い配線基板への使用に最適である。

フロントページの続き

(72)発明者 金丸 善一
東京都八王子市元八王子町一丁目96番25号

Fターム(参考) 2H025 AA13 AB15 AC01 AD01 BC13
BC42 BC66 BC74 BC86 CA00
CB30 CC20
5E314 AA25 AA27 AA32 AA42 BB02
BB11 BB12 CC15 FF06 GG08
GG19